9
Sd

INTORNO
AD UNA ORINA PATOLOGICA
E PARTICOLARMENTE ALL'UREA DI QUELLA

STUDIO

DI ANTONIO GALVANI

Membro effettivo dell' i r. Istituto veneto di scienze, lettere ed arti

(Estr. dal vol. VIII, Serie III degli Atti dell' Istituto stesso.)

I litontritici usati a curare tutte le affezioni calcolose della vescica furono e sono quasi esclusivamente i bicarbonati di soda o di potassa collo scopo di offerire od all' acido urico una base onde producasi un urato alcalino solubile, tanto se quest' acido preesistesse solo, quanto in combinazione acidulo - salina, astrazione facendo dai fosfati terrosi che sono simultanei costituenti anzi nucleo di quelle, o da qualunque altra fosse la loro composizione, perchè si è creduto e si crede aversi per quelli la sperata disgregazione, e perciò essere colla orina evacuati.

È questo, o signori, un argomento di chimica applicata che, a mio avviso, fu assai poco fin oggi considerato, e ponendo serio riflesso alla grave importanza di lui in relazione alla salute dell'uomo, mi parve abbisognare di non brevi studi, e di pazienti applicazioni sopra individui colpiti da questa infermità.

Digitized by Google

210

Dall' azione dei mezzi sopraindicati si ebbero, e non sempre, temporarii gli effetti, il perchè sarebbe stato vano sperare dal loro uso perfetta la guarigione.

Era mio desiderio impertanto farmi iniziatore di un metodo di cura appoggiato, nella scelta del litontritico, alle di lui chimiche influenze intorno al principio prevalente della concrezione calcolosa e come sapeva esser l' acido azotico perfetto solvente dell' acido urico, degli urati e dei fosfati terrosi, intendeva potersi in quelle condizioni esperimentare l' azione dell' acido sopraddetto in poca dose ed in giornaliera bevanda: e questo mio desiderio veniva appagato. Diceva poc' anzi farmi iniziatore di questo metodo a curare si grave infermità, dirò ora meglio, di far rediviva la prescrizione di questo mezzo, che il valente primo operatore, il già defunto dott. Francesco Pajola, preferendolo in alcune occasioni, senza la guida de'lumi scientifico-chimici, ritraeva felici risultamenti. Due furono solamente le occasioni nelle quali fu l' acido nitrico suggerito a due rispettabili soggetti, colpiti da urica discrasia, ed in amendue furono soddisfacenti gli effetti.

So che molti e molti abbisognano esperimenti prima che possa esser giudicato un rimedio, mezzo esclusivo ed efficace a debellare una sì grave infermità, ma so pur bene esser lusinghiero il felice risultamento dei primi.

L' argomento che da oltre un anno mi fu subbietto di studio non interrotto, acceso solo nei primi mesi da sentita filantropia, si è fatto più grave oltre il mio credere dappoi in relazione alla scienza, per cui fatto duplice il fine, non venne meno giammai il buon volere di proseguirlo.

L' esporvi quanto operai, quanto vidi, ed i criterii insieme per i quali preferiva una ad un' altra fra le opportune investigazioni sarebbe adesso fuor di momento, tanto

Digitized by Google

più ben sapendo che prima di farmi a positive deduzioni, mi abbisogna essere pienamente rassicurato dall' analisi elementare che gli edotti da me separati dalla urina patologica per urica discrasia non furono fin oggi dai chimici discoperti.

Annunzio adunque gli esperimenti mercè dei quali mi venne dato rilevare quelle proprietà fisiche e chimiche degli edotti, che non conformi a quelle annunziate dai chimici, forse perchè differente il metodo da me abbracciato onde raggiungere il loro isolamento, mi furono argomento a credere esser prodotto di reazioni eccitate dai mezzi suggeriti per conseguirlo, ciò che da quelli ammettevasi preesistente, come il si ammette tuttora.

Intorno all' urea, principio che vuolsi preesistere nella orina e fisiologica e patologica, s'aggirano queste mie considerazioni, all'urea che si è giudicata sostanza neutra, non arrossante l'azzurro del tornasole, salificabile dagli acidi ossalico ed azotico, purchè questo sia scevro affatto di prodotti nitrosi, per i quali sarebbe altrimenti scomposta, salificante gli ossidi dei metalli, insolubile nell' etere solforico, solubile nell'alcoole ed acqua, avvisando che sciolta in questa è facile a scomporsi in carbonato ammonico durante la svaporazione per influenza dell' ossigeno atmosferico, ancorchè pura, che se tal poi non fosse (come non lo è certamente nell'orina svaporata o naturale), per la medesima influenza anche a freddo sopra la materia estrattiva colorante o mucosa che viene costituita fermento, si eccita la putrefazione ed è perciò conseguente l' anzidetta trasformazione dell' edotto.

Fu appunto da queste proprietà ossia dalla facile corruzione dell'orina avvisata dai chimici, per cui, acida essendo appena emessa, si fa alcalina poi per ammoniaca pro-

Digitized by Google

212

dotta, e dalla annunziata neutralità dell' urea, che non corrispondenti a ciò che conosceva, ed in quella secrezion naturale ed in una soluzione alcoolica che doveva ammettere il fosse dell' urea, ebbe origine lo studio intrapreso. Era infatti acida la soluzione alcoolica dell' estratto di essa, e mantenevasi tale anche la orina, sebbene sotto la influenza della putrefazione, delle quali circostanze doveva farne gravissimo conto.

Arrogi che queste proprietà dell' orina patologica furono da me rilevate prima che fosse intrapresa la somministrazione dell' acido nitrico, cosicchè l' acidità permanente e non avvertita da' chimici non era conseguente dell' usato rimedio, e come l' acido ossalico e l' azotico, sono i soli mezzi suggeriti a salificare l' urea che si vuole isolata nella orina o quella sciolta nell' alcoole, giusta il processo di Lehmann, così essendo reagite ureiformi dagli acidi sopraddetti amendue le sopraddette soluzioni convenientemente svaporate, ed amendue sotto la influenza di incipiente putrefazione, considerati gli effetti di alcune speciali antecedenti investigazioni, supposi non preesistere la urea; ma prodursi per chimica reazione ossidante degli acidi noti sopra l'acido organico ignoto.

Non poteva supporre che l' acidità della soluzione alcoolica dell' urea fosse l' effetto della presenza dell' acido urico perchè insolubile nell' alcoole, e perchè non dimostrata dall' acido nitrico e dall' ammoniaca colla produzione del la muresside nell' estratto di quella; ma poteva supporre per la reazione ureiforme dell' acido azotico, con isviluppo di prodotti nitrosi, ed innalzamento della temperatura, aversi da quello la produzione di questa; non poteva concedere la produzione del carbonato ammonico per decomposizione dell' urea a cagione d' influenza ossidante atmosfe-

Digitized by Google

rica in corso di putrefazione della orina, perchè dopo reiterate e brevi svaporazioni di questa nello scorrere di molti giorni, giammai venivano meno le acidità e la reazione ureiforme, per cui anco ingenerandosi ammoniaca non poteva giudicarla prodotta dalla scomposizione dell' urea, ma da quella degli altri materiali organici estrattivi o coloranti, ammoniaca che combinata all' acido ignoto indecomposto, od indecomponibile non toglieva a questo la caratteristica di esser reagito ureiforme dall' acido azotico; per cui concludeva poter od ammettere esser affatto speciale la composizione di queste orine patologiche; ovvero, a cagione del metodo finora da tutti adoperato onde raccorre l' urea da quell' alcoolica soluzione, esser loro stata tolta l' opportunità di conoscere la preesistenza di un acido diverso dall' urico.

Ma siccome poteva dalla proprietà di quest' acido dubitare della preesistenza dell' urea, perchè dall' azotico ed ossalico era reagito con produzione di altrettanti sali di quella base, così la risoluzione del dubbio doveva procedere da rigorosi esperimenti, alla cui esecuzione mi era forza approfittare di mezzi semplicissimi onde raccorre immutato ciò che preesistesse, negligendo appieno quegli altri suggeriti da tutti, la influenza chimica dei quali non poteva credere fosse circoscritta alla combinazione di una base organica dalle circostanze che accompagnano quella reazione. Si avvisa infatti che dal contatto dell' acido azotico sopra la materia ureifera avviene forte lo innalzamento della temperatura, per cui potendo scomporsi l' edotto si prescrive la immersione del recipiente nel ghiaccio: si ingiunge che l' acido azotico sia puro affatto di prodotti nitrosi, i quali sarebbero cagione della scomposizione dell' urea, al cui effetto è voluta la depurazione o per distil-

214

lazione o per ebollizione di esso: non si avvisa però lo sviluppo costante e simultaneo a quel del calorico dell'acido iponitrico da quel contatto che dimostra la scomposizione dell'acido reagente per ossidazione di qualche material organico contenuto nella orina. Da queste prescrizioni, e da queste circostanze poteva con ragione conchiudere che vera essendo la preesistenza, e lo isolamento nella orina di questo edotto:

a) la di esso salificazione per l'acido azotico doveva succedere fra il conflitto di violenti e simultanee azioni componenti e scomponenti, rivolte sopra tutti i materiali contenuti nelle orine fuorchè dell'urea che trovasi estremamente divisa;

b) che quantunque sia asserito che i prodotti nitrosi, dei quali è impuro l'acido nitrico, scompongono con violenza l'urea preesistente, in questa circostanza i prodotti nitrosi che si separano dall'acido sopraddetto nell'annunziata reazione, e che investono l'urea sciolta nel liquido, nella loro diradazione non agiscono scomponendola: sarebbe una inazione specifica, ed esclusiva questa voluta dai chimici dell'acido azotico sopra i materiali organici all'urea stranieri;

c) che sebbene la combinazione dei principii costituenti l'acido urico contenuto nella orina, sia più intima dei componenti l'urea, pure l'acido nitrico scompone quell'acido organico, e lo cangia in urea, ma non scompone l'urea per trasformarla in carbonato ammonico;

d) la lenta azione dell'ossigeno atmosferico ossida il principio estrattivo, il costituisce fermento dell'urea, per cui combinandosi questa agli elementi dell'acqua è cangiata in carbonato ammonico, ma la subitanea azion dell'ossigeno dell'acido azotico avvalorata dalla temperatura ecces-

Digitized by Google

sivamente innalzata è neutra sopra l'edotto, suscettibile per deboli cagioni ad esser scomposto.

Le proprietà adunque da me rilevate, della permanente acidità dell'orina, e della pronta reazione ureiforme dell'acido azotico, amendue sotto la influenza d'inoltrata corruzione m' inducevano ad immaginare che dall'azione ossidante dell'acido reagente avesse origine l'urea, azion chimica speciale ossidante, dimostrata dallo sviluppo dell'acido iponitrico, azion chimica in generale provocata dalla emanazione del calorico.

Queste considerazioni dedotte dai risultati della esperienza insieme a molte altre dapprima rivolte intorno agli effetti recati dagli acidi azotico, cloridrico e carbonico, proposti alla separazione dell'acido urico della orina naturale, che per ragione di brevità ora non espongo, facevano maggiore la mia opinione, che cioè non possono essere in senso chimico indifferenti i mezzi coi quali fin oggi si intese separar da quella, immutati gli edotti, e per cui doversi intraprendere sopra questa secrezione uno studio che proceda dai criterii affatto opposti ai finora abbracciati.

Ed in quanto all'urea, ch'era il subbietto principale delle mie investigazioni, ed al cui radicale supponeva per le ragioni addotte appartenere l'acidità, non volendo miscredere alle teoriche dei chimici, anzi nello studio coordinato e regolare che aveva deliberato rivolgere, dubitar piuttosto e molto della mia supposizione, ammetteva che l'acido urico potesse essere trattenuto sciolto, la mercè dei materiali organici estrattivi, e per questi anche in seguito alla concentrazione della orina non potesse separarsi, sebbene quasi insolubile nell'acqua: e come dalla presenza di quello ripetere la acidità ed innanzi la putrefazione, ed a putrefazione incipiente, con produzione di un urato acido di

216

ammoniaca, e con parziale scomposizione dell'urea, così succedere in appresso a putrefazione completa la distruzione totale di quella, e la precipitazione di un urato neutro insolubile di ammoniaca: arrogi che tutto ciò supponeva al solo fine di non prestar fede ai risultati delle mie osservazioni, ma solamente a meritato rispetto alla opinione dei chimici.

Considerando poi esser prescritto, che le soluzioni acide dell'urea debbansi scolorare col carbone animale e per cui si ammette non avvenibile alcuna modificazione nella composizione di quell'edotto, immaginava di premettere lo scoloramento dell'orina a qualunque altra operazione, per le seguenti ragioni:

a) Ammessa quasi nulla la solubilità dell'acido urico nell'acqua, e supposta la preesistente soluzione di esso nella orina per le materie estrattive, nota la attrazione reciproca di queste e del carbon animale ammetteva che l'acido sopraddetto, e quelle materie azotate fossero dal carbone trattenute;

b) ammessa invece la preesistenza del gruppo urico, costituito da quell'acido e dai fosfati insolubili, immaginava parimenti insieme agli estrattivi coloranti, tutto avesse a rimanere infrapposto a quel mezzo scolorante;

c) ammessa la preesistenza dell'urea, e lo stato pure d'isolamento, nota la massima solubilità di essa nell'acqua, non poter sospettare che dal carbone fosse trattenuta, ed avesse perciò a sfuggire alle mie investigazioni;

d) ammesso lo esposto, e trattata questa orina dapprima scolorata col processo di Lehmann, dover conoscere la soluzione alcoolica avuta per lavazion dell'estratto di quella, sì poco impura da sperare di raccorla cristallizzata senza mercè di combinarla agli acidi azotico ed ossalico;

Digitized by Google

e) ed appunto perchè immaginava che l' acido urico rimanesse interposto al carbone, così per nessuna ragione poter sospettare che da quello fosse prodotta l' acidità, se quella acidità si fosse mantenuta dopo lo scoloramento, o meglio dopo la depurazione col carbone;

f) e mantenuta questa acidità, appunto perchè la soluzione alcoolica ottenuta doveva essere meno impura di quello il fosse il prodotto della orina non scolorata, doveva credere ottenere più facilmente la cristallizzazione dell'acido ignoto, od almeno rilevar meglio le chimiche di lui proprietà.

Appena emessa impertanto la orina che era acida sulla carta tinta dal tornasole, ch' era giallognola, ed un poco opalina, fu custodita in una bottiglia per ventiquattro ore in contatto ad un ottavo di carbone animale, lavato per ebollizione con acqua, ed asciutto perfettamente alla stufa, agitando tratto tratto il miscuglio: era conseguente il perfetto scoloramento mantenendo anche dopo la filtrazione per carta, la primiera acidità: seguendo la ipotesi annunziata avrei potuto ammettere o la preesistenza di un acido differente dall' urico solubile nell' acqua, non atto siccome quello a scomporre i carbonati contenuti nel carbone, o ciò non essendo, disconoscere l'acido urico aggruppato ai fosfati terrosi ed all'estrattivo, e per cui sciolto nell' orina ed isolato, non esser stato dal carbone trattenuto.

Era la orina nella quantità di oncie 18, la divideva in più parti per istituire diversi esperimenti: ne annunzio alcuno soltanto perchè più essenziale al mio proposito.

Trattandosi d' investigare il modo onde raccorre l'urea cristallizzata, e sapendo doversi contenere certamente in quel liquido i cloruri proprii della orina, forse alcune traccie dei fosfati terrosi, oltre un acido ignoto, e traccie sempre

2 1 8

di materie organiche estrattive, la svaporava al bagno-maria alla riduzione di un terzo circa, abbandonandola poi in vase coperto acciocchè si separassero i sali meno solubili non solamente, ma soprattutto l'acido urico se ve ne fosse, potendo per la concentrazione del liquido esser distrutte quelle speciali influenze de' materiali organici per le quali dapprima era disciolto: dopo ventiquattro ore non erasi nemmeno turbata la primiera trasparenza, nè era venuta meno in conto alcuno la naturale acidità; non poteva perciò sospettare che per l'azione dell'ossigeno atmosferico si fosse eccitata la scomposizione dell'urea con produzione del carbonato ammonico: gli acidi azotico ed ossalico reagivano ureiformi, ed il primo con isviluppo di acido iponitrico, amendue già con innalzamento della temperatura.

Volendo conoscere fino a quanto poteva rimanere incorrotta quella orina scolorata ed evaporata, ed a quali mutazioni soggiacesse nelle sue chimiche proprietà, con ripetute giornaliere brevi svaporazioni nel lungo tempo di giorni 28, era stata ridotta a due oncie circa; allora cominciava la separazione dei cloruri che raccoglieva decantando le acque madri: fra quelli non ritrovava traccia alcuna dell'acido urico, nè mercè della soluzione loro nell'acqua, nè della reazion nota dell'acido azotico e dell'ammoniaca: nelle acque madri mantenevasi permanente la acidità, nessun movimento essendosi giammai fino allora eccitato di putrefazione, manteneva l'odor nauseoso, proprio di un'orina svaporata a sciloppo: l'acido azotico e l'acido ossalico reagivano sopra quella ureiformi.

Non riconosceva traccia alcuna dell'acido urico fra i cloruri, diceva or ora, già asciutti per sgocciolamento ed all'aria, e nello stesso recipiente cui si aggregarono, ma invece sciolti alcuni cristalli in poca acqua reagivano acidi

sulla carta reattiva, ed erano reagiti ureiformi dall' acido nitrico.

Sapeva esser detto che l' urea nella orina è associata ai cloruri, e con tanta attrazione trattenuta da questi che nemmeno dall'alcoole è separata, per cui, volendo approfittare di questa unione nella speranza che non concorrano materie estrattive a far impuro il materiale ureifero, e sicuro d' altronde che i cloruri non sarebbero menomamente attaccati, faceva ricorso all' etere solforico onde lavarli: scioglieva il principio ignoto che si manifestava coll' acidità, e svaporato l' etere, il residuo era reagito ureiforme coi mezzi noti; i cloruri lavati non appalesavano più la presenza dell' urea o di un acido organico.

La corruzione dell'orina per l' abbandono di qualche giorno erasi fatta incipiente: ciò malgrado era acidissima e manteneva immutate le proprietà di esser reagita ureiforme dagli acidi noti; nessuna traccia di acido urico erasi separato; sapendo che colla putrefazione della orina, l'urea è scomposta, io poteva stabilire o non contenersi urea in quella patologica secrezione, od esser un'urea di speciale composizione alla quale nessuna appartiene delle chimiche attribuite proprietà, od esser l' urea un prodotto, ed ammesso pure, perchè dimostrato dalla esperienza, che non dall' urea, ma dalla materia estrattiva corrotta, sviluppisi l'ammoniaca, questa saturerebbe nel caso mio l'acido dimostrato dal tornasole, per cui se quest' acido fosse l'urea, sa rebbe un'urea acida incorruttibile, la quale dagli acidi azo tico ed ossalico sarebbe reagita e salificata, non sarebbe un'urea neutra che si risolve in carbonato ammonico, sarebbe un edotto di speciale composizione; ma quel sale a base di ammoniaca prodotto dalla corruzione della materia estrattiva, non dell' urea, era reagito ureiforme dagli acidi noti

226

con innalzamento della temperatura, e con isviluppo di prodotti nitrosi, con indizii insomma positivi di violenta chimica reazione, dunque gli acidi reagenti non reagiscono sulla base alla cui combinazione non abbisogna il concorso delle annunziate circostanze, trattandosi della semplice scomposizione di un sale, ma reagiscono sul principio salificante che fu conosciuto acido, e non neutro, per cui o l'urea è un prodotto della reazione dei mezzi ossidanti sopra l'acido ignoto, o non può essere l'urea materia neutra.

La corruzione infrattanto di quel residuo lentamente progrediva, ma come la temperatura era allora a 8.° R. e temeva che quella potesse essere in seguito accelerata, così all'oggetto di separare una qualche parte della materia organica, ed allontanar perciò la cagione di perdere la opportunità di compiere le prestabilite investigazioni, lo ho svaporato ad estratto denso, il quale fu poi trattato con alcoole a 0,822 per lavazione, aveva a residuo pochissimi fosfati, e nessuna traccia di acido urico mi si era fatta manifestamente conoscere, poca materia estrattiva rimaneva indisciolta; la soluzione alcoolica ottenuta era acidissima. Diceva non essersi fatto conoscere manifestamente l'acido urico in quel residuo, il perchè solamente allora che la materia acidissima per l'acido azotico era giunta quasi a secchezza perfetta, il vapor ammoniacale sviluppava un color roseo languidissimo e fugace, e così difficilmente ed a stento, che tal non era quando, per ragion di confronto, esperiva sopra più che omeopatica ed atomica quantità di acido urico, da immaginare il concorso di una influenza chimica alla di lui produzione.

L'acidità adunque della soluzione alcoolica non era effetto della presenza dell'acido urico, perchè insolubile nell'alcoole, sarebbe rimasta nel residuo organico indisciol-

Digitized by Google

to da questo, ma da un edotto preesistente speciale: svaporata e ridotta quella soluzione in più giorni a circa mezz'oncia, senza che giammai avesse separata particella alcuna di materia solida, mantenendo forte la acidità, e la attitudine ad esser reagita ureiforme, sebbene sotto la influenza, non dirò di vera completa putrefazione, ma di composizione chimica degenerata, giudicata dall'odore non ammoniacale ma fetido e nauseabondo che diffondeva, dopo alcuni giorni di abbandono, sotto l'influenza dell'aria erasi fatto aderente alle pareti del picciol vase un velo sottilissimo di un pulviscolo di color cinereo, il quale, decantato già il pochissimo liquido contenuto, dopo esser stato lavato con poca acqua, ed esplorato col noto reattivo, dinotava esser acido urico: le acque madri di questo pulviscolo che si mantenevano acidissime erano al solito reagite ureiformi, per cui non poteva ascrivere all'acido urico la loro acidità, nè ammettere identica la composizione dei due acidi organici anche in riflesso alla loro solubilità.

Quali furono le influenze che erano concorse alla produzione e separazione dell'acido urico? considerata la di lui proprietà non doveva ammetterlo preesistente in quel liquido, considerata la tarda, effimera e debole manifestazione di lui nel residuo del trattamento alcoolico, mercè la applicazione dell'usato reattivo, poteva supporre la di lui produzione siccome effetto di una azione ossidante atmosferica esercitata sopra l'acido ignoto.

Lascio d'indicarvi quanti e quali esperimenti abbia direttamente rivolti intorno a quelle acque madri ureifere per salificare l'acido sciolto supposto l'urico, e giammai, ora approfittando della poca solubilità degli urati acidi esperendo l'azione delle basi alcaline, raccoglieva traccia alcuna di quelli: ora trattando un'altra porzione di quelle

Digitized by Google

222

poche acque residue con acido nitrico ed ossalico separatamente a goccia a goccia versati, collo scopo di svincolarlo da qualunque combinazione in conseguenza della salificazione dell' urea, non mi si separava polverulento, ed a goccia a goccia adoperava gli acidi reagenti, e specialmente l' azotico, onde evitare una azion potente sopra di quello, per la quale sarebbesi trasformato in urea: ma intantochè da questi esperimenti poteva conchiudere non contenersi acido urico in quelle acque residue, un residuo di queste che aveva abbandonato all'azion dell'aria dopo il lasso di alcuni giorni aveva deposto sulle pareti del vase un pulviscolo cinereo di acido urico come dapprima, mantenendosi nel liquido l'acidità e la composizione urcifera.

Potrei aggiungere molti altri argomenti a provare che l'azione ossidante dell'acido nitrico è ben maggiore di quella dell'acido ossalico, vista la produzione del fugace, languido e stentato sviluppo del color roseo eccitato dal primo, sopra il nitrato d'urea ottenuto da quelle acque residue che a lungo soggiacquero alla influenza atmosferica, ma tutto taccio perchè è assai poco a confronto di una metamorfosi ch'ebbi a vedere, e che sono ad esporvi.

Era la orina appena evacuata alla quale immischiava il carbone animale, e che filtrata dopo 18 ore svaporava a sciloppo denso successivamente: acida com'era prima, acidissima riusciva poi, non per acido urico, come innanzi annunziava, ma per l'acido ignoto.

Voleva conoscere da questa tutte le circostanze che accompagnano le reazioni separate dei due acidi azotico ed ossalico, adoperati non nella menoma proporzione di reagenti siccome mezzi scopritori un edotto, e nella quale li aveva sempre rivolti, ma quali mezzi producenti un composto, e com'è stabilito dai chimici, e perciò rilevare quali

reazioni fossero esercitate sopra l'acido ignoto. Alcune goccie di una soluzione acquosa dell'acido ossalico sopra poca quantità dell'orina svaporata ingeneravano leggero assai il turbamento, solo dopo non breve miscuglio con sottile cilindro di vetro: alcune goccie dell'acido azotico, a 125° purissimo, producevano la separazione anzidetta in seguito parimenti a non istantaneo mescolamento, con isviluppo di vapori iponitrici ed innalzamento di temperatura. Ammessa libera l'urea da qualunque combinazione ed anco salificata, ma sempre preesistente, avrebbe ad esser la produzione dell'ossalato ed azotato, e la loro precipitazione quasi contemporanea al contatto degli acidi reagenti; la necessità del mescolamento suppone necessaria una preliminare reazione onde avvenga la salificazione, ma perchè è azion chimica dimostrata dalle circostanze che accompagnano le combinazioni, così rimarrà almeno il dubbio che preesistendo debba esser svincolata da naturali combinazioni, o producendosi, debba un altro edotto esser reagito dagli acidi noti.

Conosciuto adunque che questa orina dimostravasi identica all'altra dapprima esaminata, ne ho posta una egual quantità in due capsule di porcellana versando sopra di una l'acido azotico a 130°, sopra l'altra una soluzione satura di acido ossalico, non nella proporzione di due o tre volumi, com'è prescritto dai chimici per raccorre i sali rispettivi, ma nella metà circa del volume di ciascheduno: immischiava tosto onde fosse diviso il reagente, ma non fino al primo separarsi del sale, che doveva prodursi: abbandonava i miscugli alla spontanea e tranquilla reazione: già allora dal contatto degli acidi alla materia, la temperatura si elevava così da dover ricorrere alla immersione delle capsule nell'acqua a zero, e dal miscuglio all'acido nitrico copioso, ed era contemporaneo lo sviluppo dei prodotti nitrosi.

Digitized by Google

224

Non erano ancora scorse due ore dell'abbandono, che eransi già separati i sali rispettivi, ma in fra le scaglie saline della superficie e degli strati sottoposti vedeva pure molti cristalli, lucidi, trasparenti, fragili, scoloriti, di forma prismatica; rimarcava inoltre nella poltiglia l'odore manifesto di progredita putrefazione.

Doveva maravigliare infatti della eccitatasi precoce corruzione, il perchè nei molti esperimenti dapprima eseguiti sopra orina non scolorata, nella quale tutti si contenevano i principii estrattivi e coloranti facilmente corruttibili, giammai, nemmeno dopo il lasso di alcuni giorni ed il libero contatto dell'aria, insorgevano indizii di analogo eccitamento.

Quando considerava ammettersi la putrefazione dell'orina, siccome effetto della ossigenazione o del muco, o dell'estrattivo colorante per influenza atmosferica, mi era forza conchiudere che quella corruzione era l'effetto di una chimica azione ossidante dell'acido azotico, e dell'ossalico, sopra i principii medesimi. Decantava le acque madri, e queste, per nuova acidulazione cogli acidi relativi, porgevano nuovi prodotti avendo sempre manifesto e lo sviluppo del calorico, e lo sviluppo nitroso, e come per tre o quattro volte, sulle acque madri residue ripeteva il medesimo trattamento, raccogliendo sempre un prodotto più o meno abbondante, così domandava a me stesso:

a) Se potessi credere alla opinione dei chimici doversi aggiungere sulle acque madri nuove porzioni degli acidi salificanti l'urea, onde si separino i sali in quelle già formati già sciolti, o piuttosto abbisognare l'aggiunta di quegli acidi alla mutazione in urea di qualche porzione dell'acido ignoto ancor immutato, incredibile essendo che nemmeno dalla svaporazione di quelle si possa separare un preesistente composto salino;

Digitized by Google

b) se fosse da accogliere la opinione scomporsi l'urea in conseguenza della putrefazione dell' orina, o piuttosto credere che da una violenta ossidazione dei materiali azotati, per cui avvenga la loro corruzione, sia pur contemporanea la ossigenazione di un ignoto principio, e la produzione dell' urea. Ammessa la prima opinione non si sarebbero raccolti azotato ed ossalato, ma doveva prodursi soltanto carbonato ammonico.

E diceva poc' anzi ch' erano interposti in quella poltiglia dei cristalli, lucidi, fragili, trasparenti, prismatici, era necessario che investigassi la loro composizione: sciolti infatti nell'acqua dalla potassa caustica mi si sviluppava dell' ammoniaca, dall'applicazione del reattivo caratteristico ed esclusivo dell' acido urico, quest' acido mi era palesemente dimostrato.

La produzione di questo urato per violenta ossigenazione operata dagli acidi azotico ed ossalico di un materiale organico ignoto della orina, corrisponde a tutto rigore alla tardissima produzione di questo urato per la sola lentissima influenza atmosferica sopra la orina medesima: nel primo caso con produzione simultanea dell' urea, nell' altro con permanenza del principio ureifero, dal quale però reagito dagli acidi consueti era prodotta.

Potendo credere adunque che la mia supposizione non sia affatto spoglia di appoggi, doveva occuparmi intorno allo isolamento di quest' acido ignoto, da me creduto il materiale ureifero. — Non era quell' acido nè l' urico, come diceva, nè l'acetico, nè il lattico, nè il butirrico perchè invano li ricercava.

Liebig scoperse nella orina umana la presenza di alcune traccie di un acido che denominò acido ippurico, al quale Berzelius sostituì in appresso il nome di uroben-

Digitized by Google

226

zoico, solo perchè sia quello il nome proprio all' acido contenuto nella orina degli animali erbivori, e sia questo della orina umana, amendue essendo dimostrati dalla esperienza che reagiti dall' acido nitrico si cangiano in acido benzoico, amendue forniti delle medesime proprietà. È ammesso da questi esser in combinazione alla soda, è prescritto per separarnelo, trattar la orina svaporata ad estratto con acido cloridico, poi lavar il miscuglio con etere solforico, e così sciorre l'acido organico fatto libero: si prescrive la successiva lavazione dell' etere con acqua onde separare l'alcoole che nell' etere del commercio si contiene e poche traccie dell'urea, la quale, sebbene insolubile nell' etere è sciolta mercè la presenza dell' alcoole soprannotato, si distilla l'etere, e si raccoglie l'acido urobenzoico in cristalli. È da riflettere che queste traccie dell'urea furono conosciute nell'acqua di lavazione dell'etere, col mezzo dell' acido azotico.

Ripeteva il processo maravigliato,

a) che non sia stata avvertita l' acidità massima della orina svaporata per cui ammettere la presenza o di un sal acidissimo, o di un acido libero;

b) perchè fra le ragioni che inducevano alla lavazione dell' etere con l'acqua non fosse avvertito che l'eccesso dell' acido cloridico adoperato doveva sciorsi coll'acido urobenzoico ed essendo questo in quello solubilissimo, non potersi, dalla svaporazione dell' etere, raccorlo cristallizzato;

c) che non si abbia giudicata urea con un reagente diverso dell'acido nitrico, l' edotto sciolto dall' acqua.

Esaminava il liquido etereo ed era acidissimo: lavava una parte di questo con poca acqua ed era pur acidissima, e coll' acido nitrico era reagita ureiforme: abbandonava una parte della soluzione eterea a sè stessa, acciocchè sva-

Digitized by Google

porato l'etere, mi si porgesse l'acido cristallizzato, e solo dopo molti giorni, vedeva separati alcuni filamenti di materia bianca, non trasparente, non lucida, che raccolta sciogliovasi facilmente nell'acqua, era pure acidissima, ed era solubile nell'acido cloridico, porgendo e la soluzione acquosa, e quest'ultima la reazione dell'urea coll'acido azotico. L'altra parte del liquido etereo, anzichè lavarlo con poca acqua, il fu ripetute volte con quella trattato, all'oggetto di sciorre in essa l'urea veduta da Berzelius, e lasciando nell'etere sciolto solamente l'acido ignoto e meglio conoscerne le proprietà: essendo l'urea insolubile nell'etere e solubilissima nell'acqua, ed essendo l'acido urobenzoico solubile nel primo poteva sperare di separarli.

Le lavazioni acquose svaporate erano reagite ureiformi, il liquido etereo che malgrado quel trattamento era acidissimo, era pure egualmente reagito, e colla svaporazione dell'etere si separavano dei filamenti di eguale composizione dei primi.

Quando faceva riflesso alla proprietà di questo edotto, cioè alla solubilità di esso nell'etere, all'acidità di esso non doveva credere vero l'asserito dal Berzelius esser urea il principio, perchè insolubile in quel solvente, e perchè neutra: e riflettendo alla proprietà che l'acido ippurico, od urobenzoico è trasformato in acido benzoico dall'acido nitrico, come non otteneva questa trasformazione in conseguenza alla reazione sopraindicata sopra l'acido organico da me studiato, così non doveva credere che quello avuto dal Berzelius ed il mio fossero identici: arrogi la maggior solubilità nell'acqua, alcool ed etere dell'edotto ignoto al paragon dell'ippurico.

Ma perchè voleva evitare in questo studio tutte le cagioni che potessero concorrere a modificar gli edotti nella

Digitized by Google

228

loro composizione, così ho voluto farmi a separar questo acido urobenzoico con l'etere, non etere del commercio, ma etere rettificato, e puro, e senza il preliminar trattamento dello estratto di orina con l'acido cloridico, ammettendo che l'acido organico sia libero od in combinazione salina, ma in tal eccesso di acido da poter prevalere l'azion di solventi sopra di questo: così infatti facendo, l'etere riusciva acidissimo, ed in tal circostanza poteva esser sicuro che il fosse esclusivamente, per l'acido organico non solo, ma che nemmeno si contenesse traccia alcuna dell'urea, perchè non contenevasi alcoole nell'etere, dal quale ripetere la soluzione.

Ricorreva nullameno alla lavazione con acqua di quella soluzione eterea, e conosceva che da quella era tolto all'etere parte dell'acido sciolto, e che la soluzione acquosa era reagita dall'acido nitrico in seguito ad un processo di ossigenazione con innalzamento, cioè della temperatura e con isviluppo di prodotti nitrosi, con produzione di un sal di urea. Dall'abbandono del liquido etereo e spontanea svaporazione, aveva la separazione dei filamenti opachi acidi ed ureiferi; ed il recipiente in cui si contenevano le poche acque madri, già abbandonate per il corso di molti giorni, e quasi ridotto a secco per spontanea svaporazione era intonacato da sottil velo di materia, che esaminata sotto l'azione dell'acido nitrico, e successiva dell'ammoniaca, sviluppava fugace e languido il color roseo.

A pienamente rassicurarmi non esser ippurico od urobenzoico l'acido preesistente in questa orina, era necessario che mi facessi a separarlo dall'orina di un qualche erbivoro, ed infatti, rivoltomi a quella di una vacca sana, e di forme robuste lo ebbi, ed esaminato nella proprietà comparativamente a quelle dell'acido ignoto, ebbi argomento

ad ammettere esser quest'ultimo un acido differente: quello infatti non cangiava in rosso, e nemmeno in roseo coll'acido nitrico ed ammoniaca, come l'ignoto, e per cui poteva anzi credere non fosse nemmeno ippurico propriamente quello ottenuto da Dumas dalla orina umana, perchè se tal fosse non avrebbe prodotte le traccie remote della muresside per la sopra ricordata reazione, ma esser piuttosto quello ignoto, da me separato. Questo mio riflesso ha valido appoggio in ciò che al vol. 8, pag. 843 della *Chimie appliquée aux arts*, è pubblicato da Dumas, che come l'acido urico è trasformato in urea, soggetto che fosse all'azione di un eccesso di ossigeno, così l'ippurico, può soggiacere ad un'analoga ossidazione, e questa ossidazione a mio avviso, sarebbe provata dalla produzione della muresside, e questa considerazione non sarebbe stata rivolta dall'autore, se la esperienza non gliene avesse offerta occasione dalla orina umana, non da quella degli erbivori, il cui acido ippurico è per l'acido azotico convertito in benzoico.

E facendomi all'acido organico della orina umana, volendo occuparmi nella ricerca di un metodo onde separarlo dai cloruri e dalla materia organica, che malgrado la depurazione avuta dal carbone pure contenevansi, ed i quali erano forte impedimento alla di lui cristallizzazione, ricorreva alla per esso salificazione delle basi, onde raccogliendo un qualche sale puro da principii istranieri, aver in appresso dalla decomposizione di quello l'acido puro. L'ossido piombico, la potassa, la soda e la calce furono le basi, per una od altra delle quali sperava riuscirvi. Otteneva, è vero, dei sali, ma impuri da cloruri, e tutti nell'alcool solubili: tutti erano reagiti ureiformi dall'acido nitrico.

Taccio i metodi e le avvertenze praticate, taccio gli obbietti incontrati, e solamente annunzio che dalla salifi-

Digitized by Google

cazione della calce ebbi un sale che, scomposto con acido acetico cristallizzabile, la mercè della bassa temperatura atmosferica e della immersione del recipiente nel ghiaccio, separava dei cristalli prismatici acidissimi, ureiferi coi mezzi noti.

E sebbene fossi incoraggiato da questo risultamento, anche perchè dalla reazione degli alcali caustici, a goccia a goccia e molto diluiti versati sopra quella orina non si era prodotta la scomposizione dell' urea avvertita dai chimici, avendo sempre dall' acido nitrico sopra i soli suddetti ottenuta non la produzione del nitrato ammonico, come avrebbe dovuto succedere, ma quella del nitrato d' urea; pure per maggior semplicità di procedere ho voluto ricorrere soltanto ai solventi, ed esser perciò sicuro che quanto avessi a raccorre tutto doveva preesistere; infatti scolorata la orina col carbone animale, feltrata per carta, svaporata ad estratto denso, il trattava con alcoole della gravità specifica di 0,822 alla temp. di 17,5 R. per triturazione finchè il soluto arrossava la carta azzurra reattiva. In questo alcoole, giusta l'alcoolometro di Meissner, si contiene in volume il 92 per 0/0 di alcoole della densità di 0,793. Non mi intertengo ad esporre il metodo per il quale esplorava il residuo per conoscere se contenesse acido urico, e come poi il separava dal carbone che aveva scolorata o depurata la orina: ad altro momento annunzierò i processi relativi.

Feltrata la soluzione alcoolica nella quale doveva ammettere contenersi l'urea, gran parte dei cloruri e poca materia animale, ricorreva alla distillazione al bagno-maria per raccorre pressochè tutto il solvente, e decantato il residuo in una capsula di porcellana, aggiuntavi poca acqua distillata, progrediva la svaporazione finchè tutto affatto si fosse eliminato il solvente alcoolico: raffreddato il li-

quido, e diluito ancora con poca acqua lo trattava di nuovo con poco carbone animale per raggiungere una migliore, ancorchè non perfetta, depurazione: la condizione di voler tutto gazificato l'alcool della prima soluzione procedeva dal riflesso ch' essendo il principio colorante più in quello solubile che nell' acqua non potesse rimanere sciolto nel liquido, anche dopo il trattamento col mezzo scolorante e perciò meno pura ottenere la soluzione, dell' acido ignoto.

Svaporava ad estratto molle la soluzione, il trattava con etere solforico lasciandolo a contatto in vase ben chiuso per alcune ore, tratto tratto mescolando con bacchetta di cristallo, e rinnovando il solvente finchè l'ultimo prodotto di lavazione riusciva acido sulla carta azzurra reagente. Feltrava il liquor etereo, il distillava a moderatissimo calore del bagno-maria in matraccio, fino alla rimanenza di circa un dodicesimo, avendo attenzione di esaminar tratto tratto se i vapori eterei arrossavano l'azzurro, per abbassar la temperatura, essendo un acido trasportato nella svaporazione dal solvente: una continuata svaporazione ma lenta, ed in capsula coperta con imbuto quasi a modo di riverbero compiva la concentrazione; operava colle indicate avvertenze onde evitare qualunque dispersione, potendo facilmente incorrere nella volatilizzazione di esso.

Come l'urea è neutra, e non è solubile nell'etere, e quest' acido vi si scioglie, e quest' acido è reagito ureiforme dall'acido azotico ed ossalico, così o l'urea è prodotto di ossigenazione dell'acido ignoto, o non è esatta la proprietà stabilita dai chimici dell' urea: questa è la mia supposizione.

Doveva rivolgermi, ed il deggio intorno al residuo del trattamento etereo: questo è un liquido giallastro, insolubile nell'etere contenente dei cloruri e della materia orga-

Digitized by Google

202

nica, acido sommamente reagito ureiforme cogli acidi noti: non è urea perchè acidissimo, potrebbe esserlo perchè insolubile in quello, ma perchè producasi l'azotato o l'ossalato concorrono sempre le due circostanze di eliminazione di calorico, e di sviluppo di prodotti nitrosi, che dimostrano eccitata quella chimica reazione che non avrebbe a succedere se si trattasse della semplice combinazione di una base libera ad un acido libero.

Conchiudo: Fleury ne' *Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences*, n. 8, 3 marzo 1862, annunziando un esperimento relativamente ad una trasformazione dell'urea in solfocianuro d'ammoniaca, s'intertiene ad esporne un altro rivolto a produrre dell'urea mercè il solfocianuro d'ammoniaca, l'ossido d'argento e l'alcool assoluto, ed avvisa aver ottenuto del solfocianuro d'argento insolubile, del solfuro d'argento, del solfato di argento solubile « et un corps qui donne avec l'acide azo- » tique chargé des produits nitreux, un abondant dégage- » ment de gaz, tandis qu'il n'en fournit pas avec le même » acide pur: c'est bien là une réaction caractéristique de » l'urée. Toutefois n'ayant pas eu assez de produit à ma » disposition pour recueillir celleci á l'état cristallisé, je » n'oserai pas affirmer son existence. On comprendra qu' » ayant opéré sous pression dans des tubes scellés, et ceux- » ci s'étant brisés plusieurs fois, il ne m'a pas été facile » d'obtenir assez de la liqueur pour isoler l'urée parfaite- » ment pure. Cependant l'experience ayant donné trois » fois les résultats indiqués ci dessus, la production con- » stante d'un corps possidant la proprieté la plus saillante » de l'urée, n'est pas un fait denué de tout valeur. »

L'annunzio di questa trasformazione mi eccitava nello scorso marzo a deporre in seno a questa nostra rispet-

tabile Presidenza uno scritto suggellato, nel quale in brevi accenti esponeva la ora comunicatavi mia supposizione, in conseguenza agli studii da oltre sei mesi allora intrapresi. E perchè il sig. Fleury attribuiva un qualche valore alla inattesa produzione artificiale dell'urea sotto la influenza dei mezzi ossidanti, per i quali invece doveva o non prodursi, od esser scomposta, e per cui avvisava che questo di lui studio sarebbe progredito, così essendo argomento efficacissimo in appoggio delle mie considerazioni e della mia ipotesi, doveva rassicurarmi, anche in conseguenza delle successive da lui promesse investigazioni, il diritto di priorità e nel criterio scientifico e nelle proprietà dell'edotto ureifero, e nelle relative osservazioni intorno all'urea naturale che si vuol preesistente nella orina.

Altre orine patologiche conseguenti a discrasie diverse dall'urica furono da me studiate: rinveniva in queste pure l'acido ignoto: di queste orine, e di alcun'altra fisiologica, spero intertenervi nell'anno accademico prossimo, perchè sarà soggetto di mio studio in appresso.

Vogliano i medici ed i chimici occuparsi di proposito intorno a questo argomento, gli uni a sollievo dell'umanità sofferente, gli altri a svelare la verità: la mia è una ipotesi, e siccome tale la esposi, ha forte appoggio, a mio avviso, nei risultati dell'esperienza; se quella non fosse accolta saranno almeno meglio determinate le proprietà dell'urea che vuolsi edotto organico della orina, potendo credere che, avendo in questo mio studio data esclusione a tutto che potesse concorrere alla produzione di ciò che non era, perchè dell'alcool ed etere quali solventi volli approfittare soltanto, anzichè dell'acido azotico ed ossalico mi è lecito ammettere a positivo principio aver separato ciò che realmente preesiste, dimostrando insieme di essere

Digitized by Google

224

pienamente convinto della verità espressa da R. Laurent essere la chimica, la scienza dei corpi che non preesistono.

APPENDICE

Teneva parola con un chimico celeberrimo intorno alle considerazioni da me rivolte sopra l'urea di una orina patologica, non dissimulando che, come sembravami più semplice di ogni altro il processo di Lehmann al toglimento da questa di quell'edotto, disconosceva in pari tempo nell'azione dell'acido azotico, e dell'ossalico la salificazione soltanto di quel principio ammesso preesistente, e maravigliava che dal Lehmann, dal quale fu suggerita la liscivazione con alcoole dell'estratto della orina all'oggetto di lasciar indisciolta la maggior parte dei principii estrattivi e coloranti, i fosfati di calce e magnesia e l'acido urico, non siasi fatto riflesso alla presenza di un acido in quella soluzione, che l'urico non poteva essere perchè insolubile, acido la cui composizione egli avrebbe certamente fatto soggetto di investigazione, e per cui sarebbe stato fors'anco condotto a sospettare, fin dal principio, poter concorrere alla produzione dell'urea: non ommetteva inoltre di comunicargli, ignorare affatto se da taluno si fosse separata l'urea senza approfittare della azione dell'uno o dell'altro dei due acidi sopraindicati.

Generoso, e gentile con tutti, lo era pure con me, ed a far paghi i miei desiderii mi faceva tenere pochi giorni dopo uno scritto nel quale erano esposti quattro processi annunziati da' chimici alemanni, in alcuni dei quali è data esclusione all'azione diretta ed indiretta dell'acido azoti-

Digitized by Google

co, per cui, qualunque fosse la composizione o natura del material separato, è fuor di dubbio doversi riconoscere preesistente; in alcun altro potrebbesi immaginare che indirettamente potesse reagire, ma di ciò ora non mi intertengo.

Nella aspettazione impertanto di questa comunicazione, ho creduto necessario domandarvi, o Signori, nello scorso agosto una protrazione sin oggi, ad esporvi quanto è scritto nel fascicolo suggellato che in seno deponeva di questa rispettabile Presidenza, onde occuparmi intorno ai processi che mi si erano promessi, e perciò o mantenere immutata la mia opinione, od abbracciare la altrui. In brevi accenti sono ad esporli:

1.° Svaporata al bagno-maria la orina alla densità di sciloppo, lo si liscivia con alcoole assoluto (0,90). Feltrata la soluzione la si svapora al bagno-maria ed il residuo ridisciolto ancora nell' alcoole, feltrato il liquido e successivamente svaporato porge l' urea in cristalli. — Se riuscisse colorita, la si depura con carbone animale *(Lehrbuch der organischen Chimic, von Limprichl* **1861**, Seite **703**).

2.° Si precipitano gli acidi fosforico e solforico contenuti nella orina con una mescolanza di 2 p. di barite caustica, ed 1 p. di nitrato di barite. Si feltra e si svapora a secchezza. Si liscivia con alcoole assoluto, si feltra, e si svapora parimenti a secco, e si rinnova con alcoole il primiero trattamento sopra la materia residua ottenuta. Dalla svaporazione di quest' ultima, cristallizza l' edotto. Se non fosse incoloro lo si depura con carbone animale. *(Anleitung zur qualitativen und quantitativen zoochemische analyse von E. Gorup Bezanez.* — Nürnberg 1854, Seite 111).

Digitized by Google

276

3.° È questo pressochè identico al secondo ora esposto, in ciò solo diversifica che stabilisce unire a due volumi dell'orina un volume di un liquido composto di un volume di una soluzione acquosa satura a freddo di barite caustica, e due volumi di un'altra fatta parimenti a freddo e satura di nitrato di barite: in tutto il resto il modo di operare è il medesimo *(Auleitung zur qualitativen und quantitativen analyse des Harns von C. Neubauer und D.r Vogel.* Wiesbaden 1858, Seite 10).

4.° Finalmente feltrata la orina naturale la si tratta con un eccesso di una soluzione acquosa satura di barite caustica: si feltra per carta, all'oggetto di separare il fosfato ed il solfato di barite prodotti. Si assoggetta il liquido ad una corrente dell'acido carbonico per toglìervi la barite disciolta: si feltra ancora e si svapora il liquido a secchezza, ed al calore del bagno-maria si liscivia con alcoole assoluto (0,90) il residuo, e si ripete altre due volte in appresso il trattamento della materia organica, come nei due processi or ora annunziati, cristallizzando l'urea dalla terza soluzione alcoolica: si scolora con carbone animale se fosse d'uopo. Chi mi era cortese di questa comunicazione ignora l'autore del processo.

Prima di farmi alla esperienza, rivolgeva le seguenti considerazioni:

In quanto al primo non dubitava giudicar *a priori* la impossibilità di aver l'urea in cristalli, considerati i risultati degli esperimenti oltre cinquanta volte ripetuti in passato, cioè che a cagione precipuamente e delle materie organiche estrattive e resinose, e dei cloruri proprii della orina, era impedita la cristallizzazione dell'edotto, fosse urea od altro materiale suscettibile ad assumere forme regolari e simmetriche, malgrado che nella speranza di rag-

Digitized by Google

giungere meno imperfetta la depurazione della soluzione alcoolica di quello, e perciò facilmente raccorlo, premetteva lo scoloramento della orina naturale col carbon animale ad ogni altro successivo trattamento, e ciò pure senza cogliere l'effetto desiderato. Erano acide le soluzioni alcooliche dei residui delle svaporazioni anche dopo la depurazione loro col mezzo scolorante, ed era un acido reagito ureiforme dai mezzi conosciuti, sebbene fosse conseguente e simultanea la reazione chimica dell'acido azotico sopra l'alcoole.

In quanto agli altri: è condizione necessaria in chimica organica, massime animale, nello isolamento di un edotto qualunque, approfittare di mezzi semplici, quando lo si possa, per togliere dalla materia in cui si contiene ciò che, sebbene proprio di questa, è straniero all'edotto che si ricerca, e ciò per due essenziali ragioni: *a)* per evitare il più ch'è possibile la insorgenza di mutue reazioni (che giammai sono indifferenti) fra il reagente ed i principii prossimi che costituiscono dei gruppi speciali di aggregazioni, o di combinazioni, tutti uniformemente divisi nel composto organico intorno al quale si opera; *b)* per raccorre meno impuro direttamente l'edotto, e conseguire in appresso la perfetta depurazione senza gravi difficoltà.

Risulta adunque da ciò che, applicando il principio generale alla particolare circostanza nei tre processi suggeriti e comunicatimi, invece di offrir maniera che fin dal principio del trattamento dell'orina concorra a separare da questa ciò che rende più che complessa la natural di essa composizione, per lo mezzo adoprato alla imperfetta depurazione e si aggiungono sostanze straniere prodotte da quello, e si mette l'urea a contatto di una sostanza

Digitized by Google

238

per la quale può essere decomposta, e la si espone finalmente alla efficace scomponente azion del calorico e delle materie estrattive.

E valga il vero: la barite caustica ed il nitrato di questa base sono suggeriti dagli uni, la barite caustica e la successiva corrente dell'acido carbonico dall'altro.

Mi faccio ai primi: è fuor di dubbio essere quell'ossido metalloideo sì potente sopra le materie organiche animali, come quelli di sodio e potassio, da scomporle in ammoniaca: l'urea che nella orina è isolata e soggetta a facilmente risolversi in carbonato ammonico non può rimanersi non tocca, massime riflettendo alla meno intima combinazione dei principii di essa costituenti al paragone di quella in cui sono l'acido urico, il muco, l'estrattivo colorante, l'albumina e simili edotti.

Sieno pure scomposti i fosfati ed i solfati dall'ossido di bario per cui precipitino fosfato e solfato baritico, ma non pertanto tutta la calce e tutta la magnesia insieme a quelli precipiteranno, una parte di esse dovrà rimanere sciolta nell'orina medesima: facendo poi riflesso al nitrato di quell'ossido metalloideo, per qual ragione viene associato nella depurazione? Se reagisce sopra edotti salini, verso i quali e l'acido e la base di esso abbiano un'azion prevalente sopra la base e l'acido del preesistente composto, si avrà ottenuta solamente la diversa composizion dei principii, non la totale loro separazione, a condizione però che uno dei nuovi sali prodotti sia insolubile e possa precipitare, o non rivolga la propria azione sopra alcun edotto, ed allora si aggiungerà nella orina (come si avrebbe nella condizione suespressa) un nuovo materiale, il quale essendo solubile anche nell'alcoole, e dal qual solvente deve l'urea cristallizzare, concorrereb-

Digitized by Google

be a porgere l' edotto difficilmente puro : — arrogi che la quantità della soluzione baritica salino-metalloidea può essere od in eccesso od in difetto al bisogno, sebbene sia determinata, il perchè può variare in meno od in più quella dei fosfati e solfati contenuti nell' orina, e decomponibili, dal che risulta che dopo la depurazione o rimarrà in essa indecomposta una parte dei sali preesistenti, o vi si troverà un eccesso della materia reagente.

L' eccesso della barite voluto dall' ultimo, e che si vorrebbe tolto mercè dell' acido carbonico, non può essere conseguito, il perchè producendosi del bicarbonato solubile, o fors' anco del sesquicarbonato solubilissimo, non porge indizio d' isolamento colla perduta trasparenza sotto la influenza della corrente. — Anche per ciò risulta più complessa la composizione dell' orina, e più ardua la perfetta depurazione dell' urea, il perchè il bi, o sesquicarbonato sciolto, non si decompone in carbonato neutro insolubile se non mercè di lunga svaporazione della soluzione organica (e riflettasi agli effetti di una prolungata azion del calorico sul delicatissimo edotto) non dovendo e non potendo far ricorso a quei mezzi, perchè troppo energici, ai quali pur dovrebbesi ricorrere acciocchè totale fosse la precipitazione della base, senza pericolo d'incontrare la scomposizione dell' urea.

E ciò non basta : v' ha ancor di più in conseguenza delle prescritte svaporazioni a secchezza della orina naturale, e delle soluzioni alcooliche dei residui di loro svaporazione.

Ed innanzi tutto rifletto, che tutti questi trattamenti con alcoole degli anzidetti residui hanno ad oggetto il togliere poco a poco il principio estrattivo, dal quale è impuro l' edotto. — Dubitava assai degli effetti annunziati

240

dalla liscivazione ripetuta degli estratti con lo stesso solvente, il perchè ragione insegna che quello stesso mezzo dal quale furono tutti sciolti i materiali all' urea stranieri contenuti nell' estratto dell' orina, non dovesse esser atto a sciogllerli successivamente, e la scienza m' induceva a sospettare, e come sono adesso a riflettere, che nulla, o pressochè nulla si avesse a raccorre dell' edotto perchè scomposto dalla troppo prolungata azion del calorico.

Infatti non ammetteva possibile potersi al calore del bagno-maria ottenere sì facilmente lo stato secco di una materia nella quale prevale l' estrattivo ed il muco senza parziale scomposizione di principii: può questo raggiungersi al calor della sabbia ma con totale distruzione di quelli. — Difatti non dimenticava quanto s' è ammesso dai chimici essere proprietà costante dell' urea risolversi in carbonato ammonico per influenza dell' ossigeno atmosferico, sopra il muco ed il principio colorante, i quali poi sono costituiti fermento di quella: avvisano ciò accadere tanto sopra la orina naturale abbandonata a sè stessa, la quale acida essendo diviene alcalina, quanto sopra la soluzione di quell' edotto ancorchè poco impuro di que' materiali azotati preesistenti, sia soggetto all' azion del calorico nella svaporazione, come lungi da questo, abbandonata a sè stessa: ora è prescritto svaporare le soluzioni alcooliche dei residui secchi le due o tre volte, perchè due o tre volte ridisciolti, e fossero pure ridotti non a secchezza ma ad estratto denso soltanto, ammetteva non poter mantenersi indecomposta l' urea a contatto della materia suddetta, o nella totalità qual esiste nel primo residuo della svaporazione, o nella decresciuta quantità (se così fosse) relativamente alle successive soluzioni nell' alcoole e concentrazione loro ad estratto, doversi produrre dell' ammoniaca per

scomposizione dell'urea, e degli altri materiali proprii di questa secrezione.

Ma a queste considerazioni doveva succedere la esperienza: rivolgendomi infatti alla orina patologica di quel medesimo affetto di urica discrasia (e poco dopo a quella di me stesso, che posso dire fisiologica a tutte prove e dalla quale, come in altra occasione dirò, aveva i medesimi risultamenti) in conseguenza dell' applicazione rigorosa di tutte le condizioni prescritte, mi si porgeva argomento alle seguenti illazioni:

a) Da nessuno dei quattro processi ripetuti mi èra data la cristallizzazione dell' urea avvisata da tutti, perchè in tutte le soluzioni alcooliche molta era la materia organica estrattiva della quale erano impure: tutte le soluzioni dimostravano sempre un acido libero, tutte dall' acido azotico identicamente reagite erano sempre ureiformi, ed erano soluzioni alcooliche;

b) la permanente esposizione al calore del bagno-maria per concentrarla ad estratto denso, e nulla più, era cagione di sviluppo ammoniacale giudicato manifestamente dalla riproduzione del colore azzurro sopra la carta rossa bagnata di acqua purissima, nonchè dalle linee saline di cloruro di ammonio prodotto dall' incontro dei vapori dell'acido cloridrico a quelli sollevati dalla materia;

c) questa scomposizione era progrediente anche tolta la materia dall' azione del calore, il perchè essendosi inoltrata la sera, ed avendo dovuto abbandonarla la poneva in luogo asciuttissimo lungi da qualunque influenza dell' ariа fino alla successiva mattina, momento nel quale dall' odore di putrefatto, sebbene non gravissimo, e dal naturale rammollimento di essa, sebbene moderato, giudicava che la corruzione era alcun che più di prima eccitatasi per cui (onde

242

non perder tutto come doveva ragionevolmente temere) ricorreva ad un solvente diverso dell' alcoole, il quale non attaccando la materia organica ed i cloruri, sciogliesse quella parte dell'edotto acido fino allora non decomposta, tale addimostratomi dalla carta azzurra;

d) dal carbon animale, qual mezzo decolorante le soluzioni alcooliche, non raggiungeva lo scopo, e ciò per le già addotte ragioni e per cui mi rassicurava esser miglior partito quello da me immaginato di premettere la depurazione per esso della orina, a qualunque altro trattamento, pel quale erano pure tolti i fosfati ed i solfati insolubili, e l'acido urico, e perciò ridotta più semplice la naturale composizione di questa secrezione, senza od aggiungere nuovi principii, o mutar la composizione dei già preesistenti, e porre sempre a contatto materiali di energica azione;

e) la corrente dell'acido carbonico non separava traccia alcuna dell' eccesso sciolto della barite; non erasi menomamente turbata la trasparenza nemmeno al primo soffio del gas acido attraversante la soluzione: il carbonato neutro precipitavasi durante la svaporazione simultaneamente alla gasificazione dell' acido bi, o sesquisalificante: molto carbonato baritico si deponeva anche dalle soluzioni avute coi processi nei quali è prescritta la barite insieme al nitrato di questa base, non la corrente dell' acido carbonico;

f) in tutti gli estratti di ultima riduzione eranvi traccie non indifferenti dell' ossido di bario, come si dimostravano nelle soluzioni feltrate di quelli nell' alcoole;

g) quando esplorava le soluzioni alcooliche degli estratti, che erano acide, con l' acido nitrico aveva separazione del nitrato di urea in mezzo al conflitto di azioni ossigenanti, e di sviluppo di acido iponitrico, dipendentemente dalla scomposizione e dell' acido concentrato e dell' alcoole

da quello pure reagito: alcoole che alla temperatura di di 17,5 R. segnava all' aereometro di Meissner la gravità specifica di 0, 822°. — Poteva l' urea preesistendo rimanere immutata o piuttosto non produrre ammoniaca?

h) E per la gravità dell' alcoole da me preferita anche nel trattamento degli estratti, nel quale alla gravità specifica sopra indicata considerava coll' alcoolometro del sopraddetto contenersi in volumi il 92% di alcoole assoluto, e l'8 solamente di acqua, era rassicurato che nelle risultanti soluzioni dovea contenersi minor quantità di principii estrattivi di quanta se ne contiene nelle altre dei ripetuti processi, essendo l' alcoole in questi preferito 0,90, per cui le mie risultavano meno impure di quelle;

i) Finalmente ricorrendo all' etere solforico, come or ora avvertiva, lavava con questo i residui sopraddetti finchè era arrossato l' azzurro del tornasole dalla soluzione che raccoglieva: risultava neutro il residuo organico, e non era reagito ureiforme dall' acido azotico; ma la poca soluzione residua della evaporazione dell' etere che era acidissima, era in egual modo reagita.

I processi adunque datimi dal dotto chimico non corrisposero alla mia ragionevole aspettazione, cioè alla facilità di aver l' urea, ed averla purissima, all' esser l' urea l' edotto neutro offerto per quelli, non un acido particolare, ma piuttosto appoggiarono la mia supposizione.

Che se fosse urea, malgrado che sia acida e solubile nell' etere solforico, fornita perciò di due caratteri essenzialmente opposti a quelli fin ora creduti, a disinganno di tutti importa determinarne con maggior precisione le proprietà: che se tal non fosse, è pur subbietto di grave importanza rilevare, come io suppongo, e forse non senza ragione, prodursi quella mercè dei mezzi adoperati, piuttosto-

Digitized by Google

244

chè credere che valgano a toglierla preesistente, da quei materiali fra' quali è divisa, perchè svincolata da qualunque combinazione.

Dai signori professori dott. Giovanni Bizio e dott. Pietro Pisanello sarò favorito dell' analisi elementare di questo edotto acido, della cui perfetta depurazione or mi rivolgo, e meglio allora determinate la proprietà, mercè pure dei necessarii confronti, sarà risolto il problema.

E dopo ciò nella orina fisiologica preesiste l' urea o l' acido ancora innominato? — Alla mia normale, sott'ogni aspetto, perchè le funzioni dei visceri non sono menomamente turbate da fisiche affezioni, alla quale aveva applicati ed i processi ricevuti, e quello di Lehmann nel primordiale trattamento, naturale che fosse e scolorata ancor col carbon animale ed appena emessa, corrispondevano appieno i risultati datimi dagli altri, or ora riferiti: raccoglieva le soluzioni eteree acidissime, aveva tappezzate le pareti del recipiente, superiori al livello del liquido, dell' acido ignoto, ed era reagito ureiforme dagli acidi noti: ma un residuo ancora di materie spogliate imperfettamente dall' etere raccolto dagli antecedenti molti lavori non era bastevolmente da me sin oggi esaminato. Vi diceva poc' anzi che l' estratto dell' orina avuto per svaporazione delle soluzioni alcooliche dell' estratto acquoso di essa, il lisciviava con etere finch' era debolmente arrossato l' azzurro del tornasole dell' ultimo trattamento, ed avvisava parimenti che, assaggiata piccola parte dei sali rimasti insolubili, che siccome cloruri proprii dell'orina, doveva a senso dei chimici giudicare, lavati bene con etere abbandonavano a questo l'acido innominato, e quelli perciò rimanevano insensibili all' azione dell' acido nitrico: è intorno a tutto questo residuo che doveva occuparmi.

Digitized by Google

Ammessa la insolubilità dell' urea nell' etere, ed ammessa la preesistenza di essa non doveva non abbandonare il pensiero che appunto in questa materia organico-salina si contenesse. Da qualche esplorazione sin oggi rivoltami mi fu dato argomento di escluderla. Sarà però questo il subbietto compiuto che sia, pel quale invocherò il vostro ascolto in appresso.

Dopo la lettura del m. e. Galvani il s. c. dott. Ziliotto fece la seguente comunicazione *sopra un caso di renella curato coll'acido nitrico.*

La lettura dell'onorevole membro dell'Istituto signor Galvani mi apre l'adito a dire poche parole sulla malattia e sulla cura che diede nuova ed abbondante materia alle sue chimiche lucubrazioni.

Un signore di quarant' anni, di robusta costituzione e di corrette abitudini, compiuta appena una lunga cura d'idroiodato di potassa, che gli era stata consigliata a guarire d'una tenace psoriasi palmare, fu colto, nel finire del 1860, da dolore ad ambedue i reni, durante il quale uscì un'urina contenente della renella.

Cessò poco stante il dolore; ma circa tre mesi dopo, esso ritornò in campo più grave, e durò più a lungo.

Sopito anche questa volta, si ridestò per la terza, dopo quasi altrettanto tempo, ma ferocissimo e ostinatissimo.

Nell'urina si trovò renella, così durante gli accessi, come nelle due intermittenze, ed anzi nell'ultimo se ne trasse un calcolo grande quanto quasi un fagiuolo, di forma ovale, e granelloso alla superficie.

246

Colpito dal terzo accesso fuori di Venezia, al suo ritorno in questa città, io ne assunsi la cura. Egli era dimagrato, pallido e malinconico per le passate lunghissime sofferenze; egli pativa tuttora di ricorrenti molestie ai lombi, aveva languido l'appetito, la digestione però regolare.

L'urina usciva bruciante e torbida, e lasciava nel vase della renella giallo-rossastra. La torbidezza era dovuta in parte a molto muco, ed in parte, secondo gli assaggi chimici instituiti dal sig. Galvani, a fosfati di calce e di magnesia: la renella poi era costituita d'acido urico.

Ho pensato allora di assoggettare l'infermo all'uso dell'acido nitrico, poichè erano riuscite inefficaci, contro alla produzione della renella, le varie medicine che gli erano state suggerite da chi precedentemente lo avea curato.

Dal giorno 8 adunque fino al 20 novembre dell'anno scorso, egli prese sei dramme e mezzo d'acido azotico a 9. 142 nella ragione cioè di mezza dramma al giorno in una libbra d'acqua distillata, e bevuto epiceraticamente. Nei 4 primi giorni della cura, le urine apparvero sempre più torbide e più cariche di renella, nei successivi sempre meno.

Sorto lieve bruciore allo stomaco, si sospese il 21 novembre il farmaco, e vi si surrogò una bevanda mucilaginosa. Fu ripreso il 27, e si continuò ad usarlo a tutto il 6 dicembre nella stessa dose e nello stesso modo. Ne furono così bevute altre 5 dramme.

Nel giorno 7 dicembre si lasciò l'acido nitrico, perchè l'ammalato fu colto d'improvviso da dolore ai reni; dolore però che, quantunque si distendesse dai lombi al ghiande, non era tanto atroce quant'era stato altre volte, e che finiva dopo circa tre ore coll'uscita dall'uretra d'un calcoletto ovale e scabro. Dopo ciò le orine tornarono torbide per muco e per pochi fosfati, ma senza quasi sedimen-

Digitized by Google

to granelloso d'acido urico: pochi giorni dopo, esse erano, secondo la prova chimica, pienamente normali.

L'infermo a questo punto bramò di far senza il farmaco ancora per qualche dì, e fu appagato; ma come al 16 gennaio di quest' anno le urine erano ridivenute un poco torbide con qualche sedimento di renella, così si ripigliò il 20 l'acido nitrico, nel cui uso si persistette per 23 giorni con uno solo d' interruzione, riuscendosi dopo 9 a riaver chiare le urine. E in questo tratto di tempo furono prese 11 dramme e mezzo d' acido nitrico.

Dal 15 febbraio al 5 aprile nessun rimedio, se si prescinda da qualche tisana mucilaginosa stata già usata altra volta.

Nel giorno 6, sebbene le urine si fossero mantenute, e tuttavia si mostrassero normali, pure, per secondare il desiderio dell' ammalato, gli si somministrava ancora dell' acido azotico, ma alla dose di solo uno scrupolo e per soli 12 giorni, che è quanto dire 4 altre dramme, non avendovi più oggetto nè per ripeterne la dose primitiva, nè per insistervi più lungamente. La dieta fu sempre moderata.

Così dal 7 dicembre 1861, in cui l' ammalato evacuò il piccolo calcolo, non fu più assalito da dolore renale, e l' urina poco dopo si mantenne in una condizione quasi costantemente normale. Le molestie ai lombi, e il bruciore all' uretra nel passar dell' urina divennero sempre più miti fino a cessare; la nutrizione giunse per gradi sino alla floridezza; ed al triste sottentrò il lieto umore.

Nel riferire i buoni risultamenti di siffatta cura io non intesi di segnalare una proprietà nuova dell' acido nitrico. Già Egan aveva notato che quest' acido ha un' azione solvente dei calcoli, e Marcet e Brand lo hanno lodato contro la genesi delle concrezioni urinarie, qualora sia scemata nell' urina la quantità dell' acido necessaria a tenere in

248

soluzione i fosfati ch' essa contiene. Io ho voluto soltanto ricordare un nuovo fatto a sostegno della virtù litontritica di tale sostanza; fatto che potrebbe avviare ad altre prove ora che pare dimenticato il consiglio dei vecchi autori fra cui il celebre veneziano Pajola, il più famoso litotomista degli ultimi tempi.

Certamente la medicina pratica nell' istituzione di tali cure incontra un grande ostacolo; ed è la mancanza della pronta cooperazione chimica; chè non sempre nelle stesse città, dove pure si trovano i chimici più provetti, e dove è più frequente l' occasione d' interrogarli, si può ottenerne sollecite le risposte. Diceva l'illustre chimico Taddei che « i » farmaci così detti fondenti o litontritici sono caduti in dis» credito per la colposa ignoranza di coloro che ne usarono » indistintamente per ogni sorta di calcoli o di sedimenti » urinosi senza prima assicurarsi se la natura o la compo» sizione, ne fosse tale da poter rispondere al fine proposto» si. » Quindi egli inculcava agli alunni medici sin da quando dettava precetti di farmacologia di « prendere in esame » i sedimenti urinosi degl' infermi prima di sottoporli a » qualsiasi trattamento sia in principio, sia in attualità di » malattia. » Così per iscopi simili e per tanti altri di pari importanza, i miei colleghi medici e chirurghi primarii in questo spedale, ed io con loro chiedemmo concordemente l' aggregazione di un riputato chimico al nostro corpo, dacchè il direttore ordinario della spezieria, assiduamente occupato nell' amministrazione, nella disciplina e nella sopraintendenza alle confezioni farmaceutiche, non poteva procedere, pur avendone l'abilità e la dottrina, a lavori chimici di grave momento. Alla quale nostra dimanda la spettabile Congregazione Centrale cominciò a rispondere graziosamente, coll'autorizzare lo spedale a valersi d' altro distinto

chimico della città. Abbiamo bene cominciato, ed abbiamo la speranza di finir meglio; di avere cioè stabilmente nello spedale un chimico la cui opera sia principalmente ed immediatamente rivolta a quelle preparazioni ed analisi, senza di cui la clinica non può mantenersi all'altezza de' suoi propositi.

E certamente la Congregazione Centrale alludeva anche a tale definitivo provvedimento, quando lo scorso mese pubblicava nella Gazzetta ufficiale di voler dare allo spedale una condizione così ordinata « ch'esso debba corri-
» spondere all'esigenza dei tempi ed al lustro di questa
» monumentale città. »

23 novembre 1862.

Venezia. — Coi tipi di G. Antonelli — 1863.

5835080